

高IF論文受理をめざした光ナノテクノロジー研究ネットワーク形成

橋本修一

Opt-nanotechnology Network for Publishing High Impact factor Papers

Shuichi HASHIMOTO

We made various attempts to publish high impact factor papers. Here we describe such efforts and research activities carried out in fiscal year 2010. As a research, pulsed laser-induced morphological transformation and size-reduction of colloidal gold nanoparticles in the aqueous phase were investigated using transient absorption spectroscopy and transmission electron microscopy (TEM). Femtosecond laser-induced fragmentation of gold nanoparticles within 100 ps after the laser pulse is interpreted in terms of the Coulomb explosion mechanism. On the other hand, nanosecond laser-induced size-reduction of gold nanoparticles is in good agreement with the photothermal evaporation mechanism that is based on heating of particles to temperatures above the boiling point of gold (3100 K). Here, the experimentally observed fragmentation thresholds were well-reproduced by simulations based on electron and lattice temperature models and by considering the dissipation of heat into the surrounding medium. The numerical method described herein has the advantage of identifying the fragmentation mechanism by considering pulse duration- and energy-dependent thresholds.

Keywords: gold nanoparticle, LSPR, fragmentation, laser, photothermal response.

1. はじめに

本研究プロジェクトは以下を目標として、平成 22 年度活動を行った。

1. 本学工学部におけるナノテクノロジー研究プロダクティビティー増強と研究資金獲得。
 2. Nano Letter, Advanced Materials 等の難易度の高い雑誌への論文受理を目標に掲げて研究活動を行う。
 3. 上記の目的ために、大学院学生の国際学会派遣、著名研究者によるセミナー開催。
- その結果、平成 23 年度に科研費基盤研究 B、JST FS A-Step、天田財団研究開発助成金を獲得することができ、間接経費をもって大学に貢献することができた。

また、大学院生の国際学会派遣の結果、Daniel Werner 君が 2010 年 6 月 29 日－7 月 1 日にスイス・エンゲルベルクで行われたヨーロッパ光学会主催「第 1 回レーザーアブレーション・ナノ粒子作製国際学会」で最優秀発表賞をいただいた。プロジェクト期間中に、高インパクトファクター (IF) 雑誌への掲載は成功したが、J. Phys. Chem. C 3 報、J. Phys. Chem. Letter 1 報、Langmuir 1 報の計 5 報の論文を発表することができた。今後、現在の研究費をもとに研究を続け、高 IF 論文採択を目指す。期間中に行った、セミナーを以下に示す。

日時： 5 月 28 日 (金) 16 : 30－18 : 00

場所： K503 教室

講師： 永瀬雅夫教授 先進物質材料部門 (電気電子創生コース)

題目： グラフェンはなぜ注目されるか

日時： 7 月 5 日 (月) 18 : 00－19 : 30

徳島大学大学院ソシオテクノサイエンス研究部
Department of Ecosystem Engineering
Institute of Technology and Science
The University of Tokushima
連絡先: 〒770-8506 徳島市南常三島町 2-1

場所： K404 教室
講師： 出口祥啓教授 エネルギーシステム部門（機械創造システム工学コース）
題目： レーザ応用計測技術の産業界への応用展開

日時： 8月3日（火）16:00-17:00
場所： K404
講師： Prof. Heiko Reith (RheinMain University of Applied Sciences, Germany)
題目： Thermoelectric properties of 1D nanostructures

日時： 8月26日（木）17:30-18:30
場所： K503 教室
講師： Daniel Werner エコシステム工学コース（D2）
題目： An improved working model for interpreting the fluence-dependent response in pulsed laser-induced shape transformation of aqueous gold nanoparticles

日時： 10月21日（木）10:30-11:30
場所： 総合研究実験棟（エコ棟）605 教室
講師： Prof. Hong-Bo Sun (Jilin University, China)
題目： Laser nanofabrication and its applications in diversified fields

日時： 10月29日（金）18:00-19:00
場所： 総合研究実験棟（エコ棟）605 教室
講師： 安井武史教授 先進物質材料部門材料加工システム（機械工学科）
題目： 知的テラヘルツ計測～高速化と高精度化を目指して

日時： 12月8日（月）9:30-10:30
場所： 総合研究実験棟 605 教室
講師： 米澤 徹教授 北海道大学大学院工学院材料科学専攻
題目： 金属ナノ粒子の合成と応用

以下に、期間中に行った研究内容について述べる。

貴金属ナノ粒子は局在表面プラズモン共鳴（localized surface plasmon resonance LSPR）に基づく特異な光学的特性を持ち、可視光と相互作用して吸収・散乱による鮮やかな発色を示す¹⁾。LSPR バンド

はナノ粒子のサイズ、形状、周囲媒体の屈折率、粒子の集合状態などを反映して敏感に変化するため、光学バイオセンサーへの応用の研究が盛んに行われている²⁾。また、貴金属ナノ粒子近傍では入射電場強度が著しく増強され（プラズモン増強効果）、これによってラマン増強、蛍光増強などがおこり、単一分子レベルの極微量検出を可能にすることも知られる³⁻⁴⁾。

更に、貴金属ナノ粒子分散溶液中で LSPR バンドにパルスレーザーを照射することによって、粒子の形態変化を起こすことが見出された⁵⁻⁶⁾。この形態変化は、レーザーとナノ粒子の相互作用とそれに基づく物理化学現象の根本過程にかかわる問題を含み、メカニズムの観点から多くの研究者によって興味をもたれるようになった⁷⁻¹⁶⁾。他方、応用研究として、形態変化およびこれと同時に起こる高温加熱状態、衝撃波発生、ナノバブル発生等¹⁷⁻¹⁸⁾を利用したナノ加工¹⁹⁻²¹⁾や腫瘍細胞の攻撃²²⁻²³⁾などへの研究展開も視野に入りつつある。加えて、この形態変化は「液中レーザーアブレーションによるナノ粒子作製²⁴⁻²⁵⁾」における基本原理でもあるため、詳しく解明する必要がある。本稿では、主として金ナノ粒子のパルスレーザー誘起形態変化機構に関するこれまでの研究の経緯とその限界を克服するための我々のアプローチを示し、レーザーを用いたトップダウン・ナノ材料技術およびレーザーバイオメディカル技術への展開を展望する。

2. レーザー誘起形態変化に関するこれまでの研究

Link らは金ナノロッド分散液にフェムト秒レーザーおよびナノ秒レーザーを照射した結果、ロッド状粒子から球形への形状変化および微細化を観察し、この現象をレーザーの光熱効果による融解および多光子吸収多重イオン化（フェムト秒）による分裂と考えたが、詳しい解析はおこなわなかった⁶⁾。この現象のより厳密な取り扱いには幸田らによって始められた⁷⁾。すなわち、直径 19~47 nm の金ナノ粒子分散水溶液に、波長 532nm、パルス幅 7 ns のレーザー光を照射し、TEM 写真から得られる粒子形状・粒子サイズのレーザーエネルギー密度 ($\text{mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$) 依存性が調べられた。その結果、媒体への熱損失が無視できるとすると、金粒子がバルクの融点 (1337 K) に到達するのに必要なエネルギーの吸収により融解により球形形状への形態変化が起こること、および、吸収エネルギーがバルクの沸点 (3129 K) に到達する $40 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ 付近から蒸発による分裂が始まり、粒子の微細化に至ることがはじめて示された。稲澤らはこの考えを更に発展させ、蒸発は表面から層

状に起こる (layer-by-layer) と考えれば、レーザー強度の増加とともに粒子サイズは徐々に小さくなることを合理的に説明できるとした⁸⁾。また、Pyatenko らはレーザーエネルギーの吸収による温度上昇を計算し、他のメカニズムに比べて幸田らが提唱した加熱－融解－蒸発機構が最も起こりやすいとした⁹⁾。

これに対して、真船らは集光したナノ秒レーザー光を金ナノ粒子分散液に照射した場合、粒子分裂と同時に水和電子および金イオンを観測し、これに基づいてクーロン爆発機構によって説明できるとした¹²⁻¹³⁾。すなわち、ナノ秒パルス励起によりまず多数の熱電子放出がおり、結果として粒子が多価に帯電してクーロン反発エネルギーのため不安定化し分裂に至るとした。このクーロン爆発機構と加熱－融解－蒸発機構は全く別個に展開されてきて、両者をレーザー誘起プロセスとして総合的に理解できるような統一的な概念は構築されなかった。さらに、両者の適用限界は明確でない。たとえば、パルス時間幅 (フェムト、ピコ、ナノ)、パルス強度と分裂機構の関係を明確にする必要がある。また、これまでの実験はいくつかの問題点を内包することがわかった。たとえば、これまでの実験に使われたナノ粒子は多分散であり、メカニズム特定に重要なパラメータである分裂しきい値を正確に求めるのに不向きであった。また、比較的高いレーザー強度 ($\sim 10 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$) で実験されることが多く、プラズマ形成をはじめとして複雑なメカニズムが混在して解析が著しく困難な場合が多かった。

3. フェムト秒レーザー励起微細化のモデル構築

貴金属ナノ粒子の励起緩和過程は、フェムト秒分光法により明らかにされた^{26, 27)}。まず、超高速の電子励起によって非熱平衡電子状態が形成される。この状態は 500 フェムト秒以内にまわりの励起されていない電子との衝突により緩和 (電子－電子緩和) し、熱平衡化した電子ガスを形成する。この状態では電子温度 (T_e) が定義されるようになる。この電子ガスは粒子内で格子との衝突によって緩和し、格子温度 (T_L) の上昇 (電子－格子緩和または電子冷却) をもたらす。最後に格子 (粒子) から周囲媒体へのエネルギー移動 (熱散逸) が数百ピコ秒の時間スケールで起こり (格子－格子緩和)、媒体の温度 (T_m) 上昇がおこる。電子温度 (T_e) と格子温度 (T_L) は 2 温度モデル (two-temperature model, TTM) により 2 つの微分方程式で記述される²⁸⁾。媒体温度 (T_m) も考慮すると微分方程式は 3 つになる¹⁵⁾。先の加熱－融解－蒸発機構

およびクーロン爆発機構はともにナノ秒レーザー励起による現象を説明するのが主目的であったため、2 温度モデルの適用は媒体への熱移動も含めてなされなかった。しかし、パルス時間幅の影響を考慮してメカニズムを考える場合、電子ダイナミクスを直接考慮する 2 温度モデルの適用は必須である。

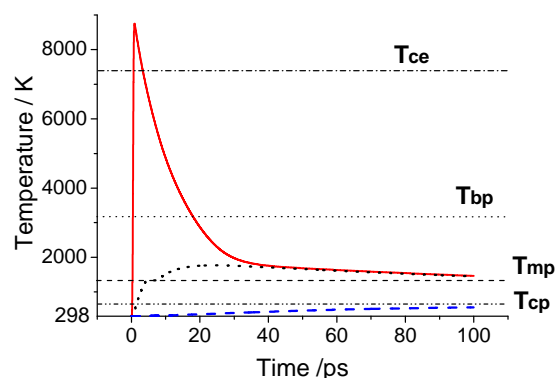


Fig. 1. Temporal evolution of electron temperature, T_e (solid curve), lattice temperature, T_L (dotted curve); and maximum water temperature T_m at the NP-water interface, (dashed curve) for a 60-nm-diameter gold sphere absorbing a laser pulse of 150 fs (FWHM of the Gaussian time profile) at 400 nm and a laser fluence of $12.3 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ ($P_{\text{max}} = 7.7 \times 10^{10} \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$). Horizontal lines represent temperatures at which important events take place: T_{ce} , threshold for the Coulomb explosion in liquid; T_{bp} , boiling point of bulk gold; T_{mp} , melting point of bulk gold; T_{cp} , critical point of water.

図 1 は直径 60 nm の金粒子に水中で 150 fs (Gaussian 時間プロファイルの FWHM)、波長 400 nm のパルス (平均パワー $12.3 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ 、ピークパワー $77 \text{ GW}\cdot\text{cm}^{-2}$) 光を照射した場合の温度－時間プロファイルに関する 2 温度モデルによるシミュレーション結果である。これによると、レーザー照射直後、電子温度 T_e が急激に上昇し、この場合、170 fs 後に 9370 K に到達する。引き続いて、電子温度の低下と呼応して格子温度 T_L が上昇し、更に両温度が時間減衰する中で媒体温度 T_m が徐々に上昇していく。この条件下で T_L は融点以上になるが沸点を超えることはなく、この場合、蒸発機構によるフラグメンテーションは起こらないと考えられる。また、媒体の温度はここでは金ナノ粒子近傍の温度であり、金ナノ粒子から距離 R が大きくなるにしたがって $1/R$ に比例して温度が低下すると考えられている²⁹⁾。

金表面と媒体の間には一種の熱抵抗 (thermal conductance) が存在し、温度は不連続になることが指摘されている³⁰⁾。媒体温度は 100 °C (373 K) を超えても過熱 (superheating) 状態にあるためすぐには沸騰せず、臨界点 (647 K) 付近になって爆発的に蒸発しバブルが発生すると考えられる。図 1 の例では計算上は 100ps 後でも臨界状態には到達せず、バブル発生はもっと遅い時間で起こると考えられる。レーザー強度を変化させてシミュレーションすることで、 T_e 、 T_L 、 T_m の変化が容易に類推できる。

シミュレーションと実験との対応をみるため、フェムト秒励起による形態変化の観測を行った。60 ± 8 nm の球形金粒子の水分散液にレーザーを照射しながら、逐次吸収スペクトル (厳密には散乱を含む消衰スペクトル) を CCD 分光光度計で記録すると同時に照射直後の TEM (透過電子顕微鏡画像) 計測を行った。

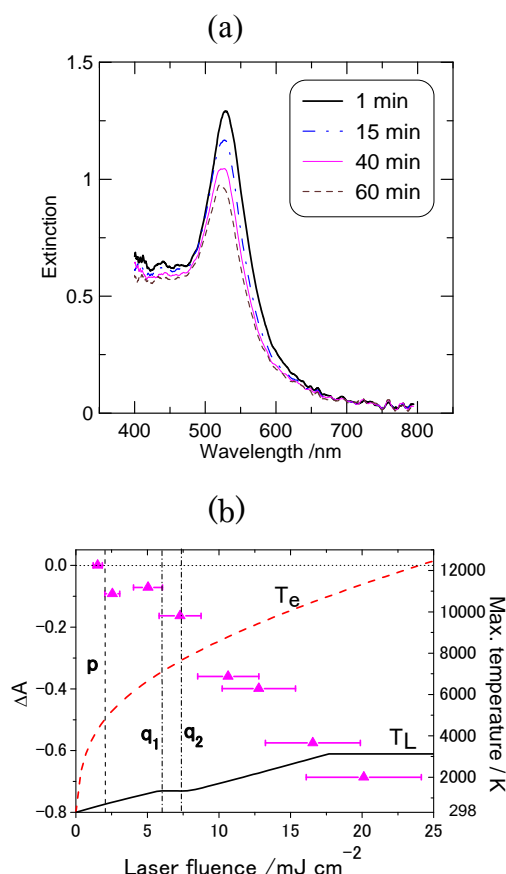


Fig. 2.(a) Typical time sequence of in situ extinction spectra for 60-nm Au NPs in aqueous solution during femtosecond pulsed-laser irradiation at 400 nm, laser fluence 19.4 mJ·cm⁻². The spectra were recorded at 1, 15, 40 and 60 min. The repetition rate was 100 Hz. The

symbol ΔA represents the change in LSPR band peak intensity as a result of 60 min of irradiation.

(b) Plot of ΔA for 3,600,000 shots (1 kHz, 60 min) vs. laser fluence (scale on the left) upon excitation at 400 nm. Calculated laser-fluence-dependent temperature evolution of maximum T_e (dashed line) and maximum T_L (solid line) for a 60-nm aqueous Au NP (scale on the right) is also included.

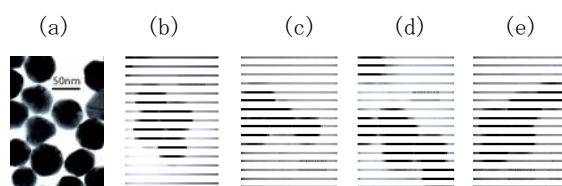


Fig. 3. TEM images and corresponding size distributions of 60-nm Au NPs after 60 min of femtosecond laser irradiation at 100 Hz at an excitation wavelength of 400 nm. (a): 0 mJ·cm⁻², (60 ± 8) nm; (b): 3.7 mJ·cm⁻², (55 ± 5) nm; (c): 7.6 mJ·cm⁻²; (57 ± 13) nm and (2.5 ± 1.3) nm; (d): 12.1 mJ·cm⁻², (56 ± 13) nm and (3.2 ± 1.2) nm; (e): 19.4 mJ·cm⁻², (54 ± 12) nm and (3.0 ± 1.3) nm. Approximately 200–500 particles were examined to measure the size distribution.

図 2 はスペクトル変化、図 3 は TEM の結果を示す。図 2 (a) は与えられた照射レーザーエネルギー密度 (ここでは 10.6 mJ·cm⁻²) での消衰スペクトルの照射時間変化を示す。金ナノ粒子の LSPR バンドが徐々に照射パルス数の増加とともに減衰していくが、LSPR バンドの強度は半径の 6 乗に比例するサイズ依存性があり、後で TEM 測定結果について述べるように ΔA の大きさはサイズ減少の目安となりうる。1 kHz で 60 min (3,600,000 ショット) 照射後の ΔA の大きさを縦軸とし、平均レーザーエネルギー密度 (mJ·cm⁻²) を横軸としてプロットしたものが図 2 (b) である。エラーバーはビームスポット径の測定誤差による。図 2 (b) は上記シミュレーション結果との対応を見るために各レーザー強度における T_e 、 T_L の最大値をあわせて示している。レーザーエネルギー密度を徐々に上げていくと、p 点で ΔA のわずかな減少が見られる。これは TEM (図 3) で見ると、はじめ結晶面を持った粒子が表面融解によって角が取れて丸くなり、わずかに体積減少を起こすことに対応する (図 3 (a) → (b))。また、 q_1 から q_2 で段差が見られる。 q_2 に相当するレーザーエネルギーでフラグメンテーションによる微細粒子が観察され始め、それよ

り高いエネルギーでは必ず微細粒子が存在した (図 3 (c) → (e))。これから、フラグメンテーションのしきいエネルギーとして $7 \pm 1 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$ を得た。図 2 (b) からわかるように、このしきいレーザーエネルギーでは T_L を融点にすることは可能だが沸点以上にはすることは困難であり、このことから先の加熱－融解－蒸発機構はここでは適用できないと考えるべきである。

これに対して、クーロン爆発機構の適用性はどうであろうか。60 nm の金粒子は 6.7×10^6 個の原子から成り、液滴モデルによればクーロン反発エネルギーが表面エネルギーに打ち勝ってクーロン爆発をおこすためには熔融状態で 630 個、固体状態で 1500 個の電子を放出する必要がある¹⁵⁾。明らかに熔融状態のほうが不安定化しやすい。電子温度 T_e が大きくなると、フェルミエネルギー (5.5 eV) と仕事関数 (4.7–5.1 eV) の和を超えて熱的に放出される電子の確率が著しく増大する。これが熱電子放出である。電子温度 T_e が 7300 K (熔融状態) で 630 個の電子放出が可能となり、クーロン爆発が原理的に起こりうる。電子温度 T_e が 7300 K となるレーザー強度は $6 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$ で、実測されたフラグメンテーションのしきい値 $7 \pm 1 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$ とほぼ一致する。励起パルス幅がフェムト秒の時間領域にある限りはシミュレーション結果はあまり影響されないことから、フェムト秒レーザー励起の場合はクーロン爆発が起こると見て間違いはない。なお、波長 400 nm で励起した場合は主として金のバンド間遷移を励起することに相当するが、波長 532 nm を用いてバンド内励起を行った場合はフラグメンテーションのしきいエネルギーが $3.6 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$ に低下した。

フラグメンテーション機構がクーロン爆発であるならば、その反応は極めて短時間で起こるはずである。これを確認する手段としては、過渡吸収測定により LSPR バンドのレーザー照射による時間減衰を観測するのが最も直接的と考えられる。ただし、過渡吸収測定には厄介な問題が存在する。既に述べたように、金ナノ粒子の過渡吸収には電子加熱に伴う LSPR バンドのブリーチと超高速の電子緩和によるブリーチ信号の回復が観測される²⁷⁾。これは高温では LSPR バンドがブロードになることに起因する。図 4 (a) はフラグメンテーションしきい値以下の $3.7 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$ における過渡吸収測定より得られたスペクトル変化である (励起波長 400 nm、150 fs)。LSPR 領域でレーザーと同時に吸収のブリーチが起こり、ピコ秒の時間スケールで回復する。図 4 (b) に計算による温度上昇に伴うスペクトル変化の様子を示す³¹⁾。両者はよい一致を示す。

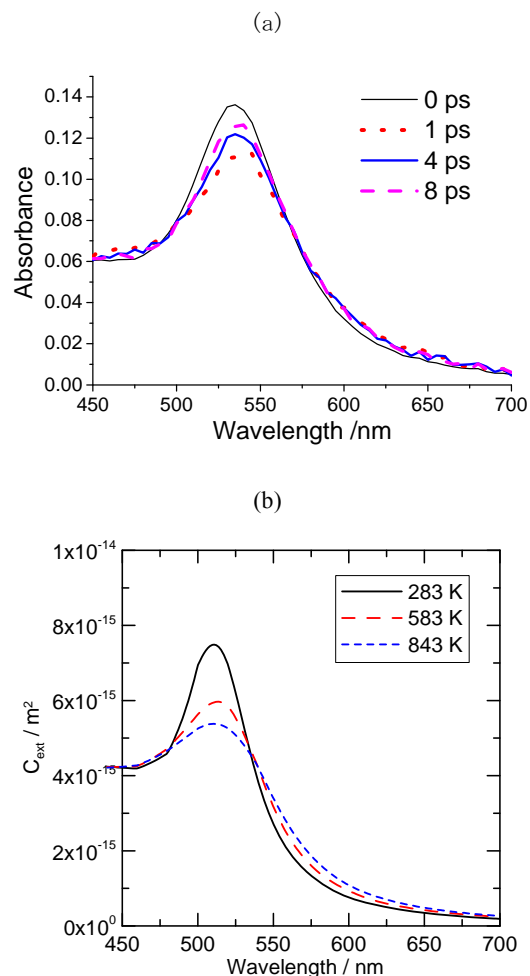


Fig. 4. (a) Extinction spectral changes constructed from femtosecond transient absorption spectra of 60-nm Au NPs at various delays upon excitation at 400 nm by a laser fluence of $3.7 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$, which is below the fragmentation threshold. At the wavelength of $(490 \pm 5) \text{ nm}$, an isosbestic point was observed.

(b) Extinction spectral changes due to particle temperature rise calculated to account for the transient spectral changes given in (a)

ここで注目すべき点は、LSPR バンドがブロードニングを起こすとき、その短波長側の変曲点にあたる波長 490 nm に等吸収点が存在することである。波長 490 nm では、時間によらず吸収 (消衰) 変化はほとんどゼロである。そこで、490 nm では伝導電子の加熱冷却ダイナミクスに左右されることなく、純粋にフラグメンテーションのみ観測できると考え、ここでの過渡吸収の変化をレーザー強度を変化させながら測定した。図 5 に過渡吸収シグナルの時間変化を示す。この実験は厚

さ 1mm の石英セルに入れたサンプルに対して同じスポットを照射しないように、レーザービームを 50Hz で走査しながら行われた。基本的にはアンサンプル測定であるが、単一パルス照射実験である。信号品質を上げるために積算は 1000 回行った。

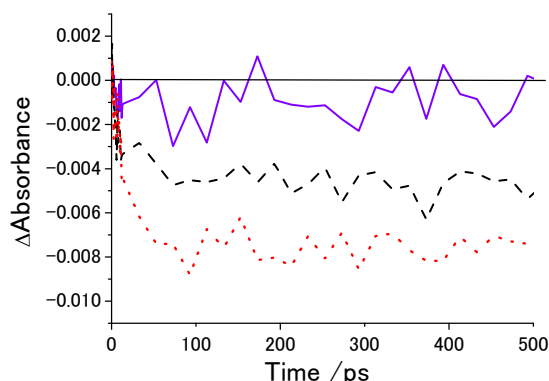


Fig. 5. Time evolution of transient absorption bleaching signals at various fluences for 60-nm aqueous Au NPs at delays of up to 500 ps. (a): $3.7 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$, (b): $6.1 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$, (c) $17.2 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$.

図 5 からわかるように、フラグメンテーションしきい値以下の $3.7 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ においては、レーザー照射によりわずかな吸収の減少が見られた。これは先に述べた表面融解による形状変化に相当する。これに対して、フラグメンテーションしきい値付近の $6.1 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ でレーザー照射による吸収の時間減衰が明確に観測され、更に、 $17.2 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ においてはより大きな吸収減少となった。吸収の減少の時間スケールはレーザー照射後直ちに起こるわけではなく、2-3 ps から 100 ps にかけて徐々に減少する特徴が見られた。これについては、クーロン爆発によってまず高密度の粒子クラスターが生成し、これが離れていく過程が観測されると考えている。Maxwell-Garnett 有効媒質理論を用いたシミュレーションはこの考えを支持した¹⁶⁾。

これまで、フェムト秒レーザーを用いた微細化実験でしきい値を求める実験はおこなわれてこなかったため、その場合分光計測および TEM 観察と粒子温度シミュレーションの対応を調べ、同時に、過渡吸収分光を行うことにより、フェムト秒レーザー励起による金ナノ粒子の分裂の実像はかなり明確になった。ごく最近、金ナノ粒子分散液に単一フェムト秒レーザーパルスを照射した場合の TEM 観察結果から、微細化は観測されなかったとする論文が発表された³²⁾。上に述べた例からわかるように、金ナノ粒子分散液の場合は照射パルス

数がかなり大きくないと微細化を検出するのは困難である。1 つの粒子に対する多重照射を避けるために、究極的には、単一金ナノ粒子に対して単一フェムト秒パルスの Gaussian 空間プロファイルの中心が照射されるような条件で実験を行うことにより、ここでみられた微細化がより明確に観測されるはずである。

4. ナノ秒励起サイズ減少の新規モデル

ナノ秒励起の場合、パルス時間幅が電子-格子緩和時間、格子-格子緩和時間に比べて明らかに大きいため、 T_e と T_L の非平衡状態はほとんど無視できるようになる。しかし、より正確なモデルを構築するためには従来考慮されなかった以下の点を取り入れる必要がある。まず、既にフェムト秒励起のところで述べた媒体への熱移動を考える必要がある。また、従来のようにレーザーの時間プロファイルを矩形パルスで近似することには大きな問題がある。金ナノ粒子の温度-時間プロファイルを非現実的なものにしてしまう可能性があるためである⁹⁾。更に、ナノ秒励起パルスの時間内に媒体温度が臨界点に達し、金ナノ粒子の周囲にバブルが発生すると媒体屈折率の低下を招き、これによって金ナノ粒子の吸収の低下をもたらすことを考慮する必要がある。この点は従来のナノ秒励起微細化の研究では全く無視されてきた点である^{7 ~ 13)}。

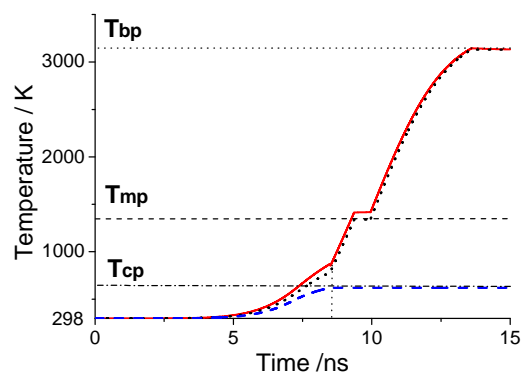


Fig. 6. Temperature versus time curves for electron, T_e (solid curve); lattice, T_L (dotted curve); and maximum water temperature T_m (dashed curve) at the NP-water interface for a 55 nm diameter gold particle interacting with a 5 ns laser pulse (FWHM of the Gaussian time profile) at 355 nm, $28 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ ($P_{\text{max}} = 5.26 \times 10^6 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$)

図 6 は 55 nm 金ナノ粒子を波長 355 nm、パルス幅 5 ns (FWHM)、レーザー強度 $28 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ のレーザー光励起した場合の温度-時間曲線のシミュレーション結果を示

す。予想したとおり、 T_e と T_L はほぼ同様の時間挙動を示す。ここで重要なことは、 T_e と T_L は時間経過とともに上昇し、最終的に沸点に到達し蒸発によって微細化すると考えられる。このレーザー強度 $28 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ は既にフラグメンテーションしきい値を超えており、実験では分裂断片が観測された。したがって、図 6 の温度-時間曲線は、サイズ減少機構をよく説明すると考えられる。ナノ秒励起においてはレーザー強度を 10–100 倍程度大きくしても、温度上昇の速度が少し速くなるだけで、図 6 の挙動は基本的には変わらない。したがって、ナノ秒レーザー励起ではレーザー照射によって温度上昇がおこり、まず表面から融解し始め、時間経過とともに沸点に到達し遂には蒸発により断片化するメカニズムが普遍的と考えられる。ここで、ナノ秒レーザー励起の実験においてクーロン爆発機構を主張している真船らの研究に言及する^{12–13)}。彼らはレーザーアブレーションでつくった平均粒径 10nm の金ナノ粒子水分散液に波長 355nm、パルス幅 10ns の高強度レーザー照射を行い ($50–300 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$)、微細化と同時に水和電子、および金イオンを検出したことから、クーロン爆発を主張するにいたった。彼らはナノ秒の時間幅で何度も電子励起が繰り返されることから効率よく熱電子放出に至ると考えた。しかし、我々のモデルでも繰り返し電子励起が考慮されているが、それだけでは十分高い電子温度は実現できない。むしろ、彼らの実験系では高強度レーザーによる多光子励起の様なものを考える必要がある^{9, 15)}。

ナノ秒励起の場合の計算結果と実験との対応を見るために、図 7 に ΔA 対 レーザーエネルギー密度 ($\text{mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$) 曲線を、計算により求めた $T_L (=T_e)$ の最大値 (励起の 5 ns 後) と併せて示した。

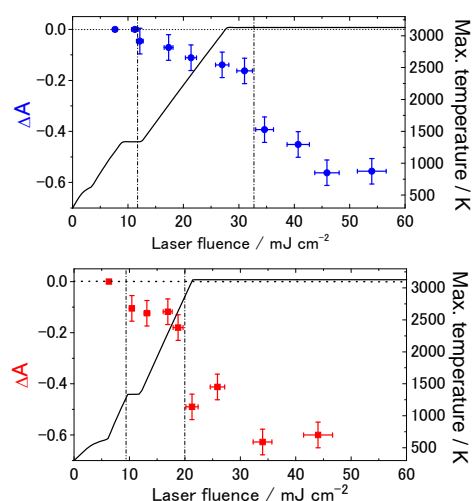


Fig. 7. Laser fluence-dependent evolution of maximum T_L (solid line) for a 55 nm aqueous gold NP (scale on the right side) together with the experimental plots of ΔA for 36000 shots vs. laser fluence (scale on the left side) on excitation at 532 nm (a) and 266 nm (b). The vertical lines represent the experimental thresholds of melting and evaporation.

図 7 は直径 55nm の金粒子にパルス幅 5 ns のレーザーを照射した場合の 2 つの励起波長、532 nm (a) と 266 nm (b) の違いも示す。大筋において、沸点に到達するレーザーフルエンスは分裂しきい値に近く、蒸発モデルをほぼ再現できている。これまで、レーザー誘起微細化実験においては低レーザー強度でしきい値を求めることにはあまり注意が払われてこなかったため、ここでの議論はこの主題に関する最初の定量的議論といえる。ここで注目すべき点は、レーザーエネルギー密度で見た場合、266 nm 励起のほうが、微細化の効率が高い点である。すなわち実験で得られる微細化しきい値は 266 nm 励起で $20 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ 、532 nm 励起で $32–33 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ である。これについては、水中において LSPR バンドピークに近い 532 nm のほうがバンド間遷移の 266 nm より約 2 倍吸収強度が大きいことため少し説明を要する。ここでは、バブル形成による屈折率低下の影響が LSPR バンドでより顕著に現れることがその大きな原因である¹⁵⁾。図 7 の温度曲線を作成するに際しては、励起レーザーパルスの時間幅内でバブル生成が起こり、金ナノ粒子の周囲屈折率が液体状態の水の 1.33 から臨界状態の値である 1.07 に変化することを考慮している。これを行わない場合、特に 532 nm 励起の温度曲線から得られる沸点に達するレーザー強度は分裂しきい値との一致が非常に悪くなる。より細かい点に注意すると、図 7 では、266 nm 励起の温度曲線において分裂しきい値が計算で得られる沸点のわずかに手前にあり、蒸発モデルをほぼ再現するのに対し、532 nm 励起では計算上沸点になるレーザー強度が実験で得られる分裂しきい値より手前に現れる問題点がある。この点は、バブル発生は時間と共に成長・崩壊するダイナミックな現象であること、および、金粒子の温度上昇に伴う LSPR バンド強度低下が起こることなどが関係するものと思われる。

5. まとめ

金ナノ粒子とレーザーの相互作用を利用して、シリコンやガラス基板等の光の回折限界以下の高分解能レーザー加工や、腫瘍細胞のピンポイント破壊等のナノ

バイオテクノロジーへの展開の可能性が開けてきた。
このような応用展開を展望する時、金ナノ粒子の光励起による LSPR バンドスペクトルの高温における挙動、および、媒体が液体の場合に金ナノ粒子周囲に生じるバブルの成長・崩壊の時間挙動と周囲・粒子へのスト

レス波の物理的効果など困難で未解明な問題への取り組みが非常に重要となる。今後、新たな実験法・計測法の開発と理論的解析法の導入により、このような困難な課題に立ち向かう必要がある。

1

2

3 参考文献

- 4 1) U. Kreibig, M. Vollmer: “Optical Properties of Metal
5 Clusters” (Springer, Berlin, 1995). 41
- 6 2) K. A. Willets, R. P. Van Duyne: Ann. Rev. Phys. Chem. 42
7 **58** (2007) 267. 43
- 8 3) K. Kneipp, M. Moskovits, H. Kneipp: 44
9 “Surface-Enhanced Raman Scattering: Physics and 45
10 Applications; Springer” (Springer, Berlin, 2006). 46
- 11 4) C. D. Geddes Ed.: “Metal-Enhanced Fluorescence”, 47
12 (Wiley: New York, 2010). 48
- 13 5) S-S. Chang, C-W Shih, C-D. Chen, W-C. Lai, C. R. 49
14 Chris Wang: Langmuir **15** (1999) 701. 50
- 15 6) S. Link, C. Burda, B. Nikoobakht, M. A. El-Sayed: J. 51
16 Phys. Chem. B **104** (2000) 6152. 52
- 17 7) A. Takami, H. Kurita, S. Koda: J. Phys. Chem. B **103** 53
18 (1999) 1226. 54
- 19 8) S. Inasawa, M. Sugiyama, Y. Yamaguchi: J. Phys. Chem. 55
20 B **109** (2005) 9404. 56
- 21 9) A. Pyatenko, M. Yamaguchi, M. Suzuki: J. Phys. Chem. 57
22 C **113** (2009) 9078. 58
- 23 10) D. Werner, S. Hashimoto, T. Uwada: Langmuir **26** 59
24 (2010) 9956. 60
- 25 11) P. V. Kamat, M. Fluminani, G. V. Hartland: J. Phys. 61
26 Chem. B **102** (1998) 3123. 62
- 27 12) K. Yamada, K. Miyajima, F. Mafune: J. Phys. Chem. C 63
28 **111** (2007) 11246-11251. 64
- 29 13) Shoji, M.; Miyajima, K.; Mafune: F. J. Phys. Chem. C 65
30 **112** (2008) 1929-1932. 66
- 31 14) F. Giammanco, E. Giorgetti, P. Marsili, A. Giusti: J.
32 Phys. Chem. C **114** (2010) 3354.
- 33 15) D. Werner, S. Hashimoto: J. Phys. Chem. C. **115** (2011)
34 5063.
- 35 16) D. Werner, A. Furube, T. Okamoto, S. Hashimoto: J.
36 Phys. Chem. C. **115** (2011) 8503.
- 37 17) V. K. Pustovalov, A. S. Smetannikov, V. P. Zharov:
38 Laser Phys. Lett. **5**, (2008) 775.
- 39 18) D. Lapotko: Opt. Express **17** (2009) 2538.
- 40 19) K. Yamada, T. Itoh, Y. Tsuboi: Appl. Phys. Express **1**
41 (2008) 087001.
- 42 20) S. Hashimoto, T. Uwada, M. Hagiri, H. Takai, T. Ueki: J.
43 Phys. Chem. C **113** (2009) 20640.
- 44 21) S. Hashimoto, T. Uwada, M. Hagiri, R. Shiraishi: J.
45 Phys. Chem. C **115** (2011) 4986.
- 46 22) P. K. Jain, I. H. El-Sayed, M. A. El-Sayed: Nanotoday. **2**
47 (2007) 18.
- 48 23) J. Z. Zhang: J. Phys. Chem. Lett. **1** (2010) 686.
- 49 24) V. Amendola, M. Meneghetti: Phys. Chem. Chem. Phys.
50 **11** (2009) 3805.
- 51 25) K. Sasaki, N. Takada: Pure Appl. Chem. **82** (2010)
52 1317.
- 53 26) S. Link, M. A. El-Sayed: J. Phys. Chem. B **103** (1999)
54 8410.
- 55 27) C. Burda, X. Chen, R. Narayanan, M. A. El-Sayed:
56 Chem. Rev. **105** (2005) 1025.
- 57 28) L. Anisimov, B. L. Kapeliovich, T. L. Perel'sman:
58 Soviet Phys. JETP **39** (1974) 375.
- 59 29) P. Keblinski, D. G. Cahill, A. Bodapati, C. R. Sullivan, T.
60 A. Taton: J. Appl. Phys. **100** (2006) 054305.
- 61 30) V. Kotaidis, C. Dahmen, G. Von Plessen, F. Springer, A.
62 Plech: J. Chem. Phys. **124** (2006) 184702.
- 63 31) M. Otter: Z. Physik, **161** (1961) 539.
- 64 32) O. Warshavski, L. Minai, G. Bilker, D. Yelin: J. Phys.
65 Chem. C **115** (2011) 3910.